Der
Abbau der Galactose.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 3. JULI 1897

VON

Ernst List

aus Brandenburg a. H.

OPPONENTEN:

Hr. Dr. phil. Rich. Hennig.
- Dr. phil. Max Abraham.
- cand. phil. Fritz Saulmann.

BERLIN

DRUCK VON E. EBERING (C. VOGTS BUCHDRUCKEREI)

Linkstrasse 16.

Seinen Geschwistern

in brüderlicher Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0154

Einleitung.

Vor wenig mehr als zehn Jahren war die Zahl der genauer bekannten Zucker von der Formel $C_6H_{12}O_6$ noch recht gering und die Ursache ihrer Isomerie nicht mit Sicherheit bekannt. In seinem 1887 erschienenen Werke „Dix ans dans l'histoire d'une théorie" hat van't Hoff versucht, die einzelnen Isomeriemöglichkeiten an der Hand der stereochemischen Theorie zu entwickeln. Aber die Aussicht, den dort aufgestellten Strukturformeln die bekannten Zucker zuzuordnen oder gar die überwiegende Zahl der danach möglichen und noch fehlenden Zucker aufzufinden, erschien nur gering.

Die Möglichkeit, auch experimentell auf dem noch so dunklen Gebiete Klarheit zu schaffen, wurde erst durch eine lange Reihe synthetischer Arbeiten[1] Emil Fischers gegeben, der durch neue Methoden dazu gelangte, die früher so schwer zu charakterisierenden Zuckerarten aufs leichteste zu unterscheiden und trotz ihrer grossen Zersetzlichkeit in einander umzuwandeln

1. Synthesen in der Zuckergruppe I und II. Ber. d. d. chem. Ges. 23, 2114; 27, 3189.

und so ihre gegenseitigen Beziehungen festzustellen. Die Arbeitsmethoden, durch die es Emil Fischer gelungen ist, den Ausbau der Zuckergruppe zu ermöglichen, haben ihre Grundlage in der Entdeckung, dass die Hexonsäuren durch Reduktion mit Natriumamalgam in Form ihrer Lactone leicht in die zugehörigen Zucker übergeführt werden können. Diese wichtige Entdeckung gestattete es, zwei schon lange für die Gewinnung von Oxysäuren bekannte Methoden für die Zuckergruppe anzuwenden.

Die Umwandlung der optisch isomeren Weinsäuren in einander durch Erhitzen erwies sich, wie E. Fischer fand, als eine für α-Oxysäuren allgemein anwendbare Methode, die in der Form des Erhitzens der Pyridinsalze[1] einen hohen Grad der Ausbildung erreichte und für die Zuckergruppe von unschätzbarem Wert wurde.

Die auf diesem Wege erhaltenen Säuren lieferten dann durch Reduktion nach dem oben beschriebenen Verfahren die zugehörigen Zucker.

Ein zweiter Weg von grösster Fruchtbarkeit liess sich mit Hilfe der Reduktion der Lactone aufbauen auf die bekannte Darstellungsmethode für Oxysäuren, die auf der Reaktion zwischen Blausäure und Aldehyden beruht und die Kiliani[2] 1885 zuerst auf die Zuckerarten anwandte. Diese Methode hat E. Fischer zu

1. Ber. d. d. chem. Ges. 24, 4215.
2. ibidem 18, 3066.

einem allgemeinen Weg zum Aufbau von Zuckerarten niederen zu solchen höheren Kohlenstoffgehalts gestaltet. Durch Anlagerung von Blausäure an den Zucker entsteht nach folgender Gleichung das Nitril der um ein Kohlenstoff reicheren Säure:

$$CH_2(OH)(CHOH)_4COH + HCN =$$
$$CH_2OH(CHOH)_4CHOHCN.$$

Durch Verseifung kann dieses Nitril in die zugehörige Säure und diese wiederum in das Lacton übergeführt werden, aus dem dann durch Reduktion mittels Natriumamalgam der zugehörige neue Zucker entsteht. Folgendes Schema lässt den Gang des Aufbaus übersichtlich erkennen:

$$\begin{array}{llll} CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH \\ | & | & | & | \\ (CHOH)_4 \longrightarrow & (CHOH)_4 \longrightarrow & (CHOH)_4 \longrightarrow & (CHOH)_4 \\ | & | & | & | \\ COH & CHOH & CHOH & CHOH \\ & | & | & | \\ & CN & COOH & COH \end{array}$$

Eine erwünschte Ergänzung hat diese Methode durch ein von A. Wohl 1893 angegebenes Verfahren[1] gefunden, das den umgekehrten Weg einschlägt und einen Abbau von Zuckern zu dem nächst niederen Gliede gestattet. Bei dieser Methode, die zuerst auf den Traubenzucker Anwendung fand, geht man vom Oxim des Zuckers, in diesem Falle dem Glucosoxim, aus und behandelt dieses mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat, wobei die alkoholischen

1. Ber. d. d. chem. Ges. 26, 730.

Hydroxylgruppen acetyliert und die Aldoximgruppe durch Wasserabspaltung zur Cyangruppe wird. Das so erhaltene Pentaacetylgluconsäurenitril wird dann mit einer starken ammoniakalischen Silberlösung mehrere Tage stehen gelassen, wobei die Cyangruppe als Cyansilber, die Acetylgruppen als Acetamid abgespalten werden. Das so entstandene Acetamid tritt sofort mit der entstandenen Pentose nach folgender Gleichung in Reaktion:

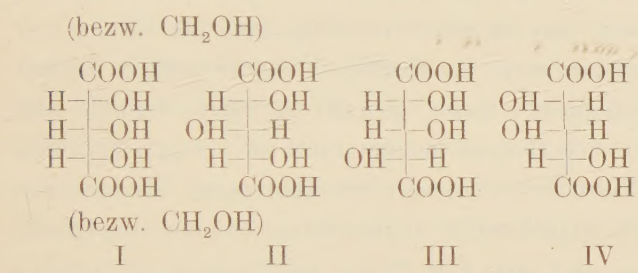
$$CH_2OH(CHOH)_3COH + 2NH_2COCH_3 =$$
$$CH_2CH(CHOH)_3CH\begin{matrix}NHCOCH_3\\NHCOCH_3\end{matrix} + H_2O$$

und es entsteht die Acetamidverbindung der neuen Pentose, die durch Hydrolyse den Zucker liefert. Wenn man die Einführung der Acetylgruppen unberücksichtigt lässt, so kann man die einzelnen Phasen des Abbaus, wie folgt, darstellen:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\(CHOH)_3\\|\\CHOH\\|\\COH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\|\\(CHOH)_3\\|\\CHOH\\|\\CH:NOH\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\|\\(CHOH)_3\\|\\CHOH\\|\\CN\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2OH\\|\\(CHOH)_3\\|\\COH\end{matrix}$$

Der Nutzen, den die geschilderten Verfahren des Aufbaues und Abbaus für die Erforschung der Konfiguration gehabt haben, beruht in ihrer Anwendung auf den wechselseitigen Uebergang zwischen Hexosen und Pentosen. Dies wird durch folgende Betrachtungen leicht ersichtlich. Von den bekannten Zuckerarten

lässt sich für die Pentosen verhältnismässig am einfachsten die Konstitution bestimmen.[1] Die acht stereochemisch möglichen[1] Pentosen, von denen sich je zwei optisch entsprechen, liefern bei der Oxydation Trioxyglutarsäuren, bei der Reduktion Pentite, für die die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms nur folgende vier Konstitutionsmöglichkeiten voraussehen lässt:



Die Formeln I und II müssen durch innere Kompensation inaktiv sein, III und IV optische Aktivität zeigen. Wie nun durch die Forschungen Emil Fischers festgestellt wurde, kommt die Formel I der aus der Ribose entstehenden Trioxyglutarsäure und dem entsprechenden Pentit, dem Adonit, zu.[2] Die Formel II entsteht aus der Xylose und entspricht somit der Xylotrioxyglutarsäure und dem Xylit,[3] während Form III als aktive Trioxyglutarsäure durch Oxydation der natürlichen l-Arabinose gebildet wird, somit also die aktive l-Trioxyglutarsäure[4] und den entsprechenden

1. Ber. d. d. chem. Ges. 27, 3189.
2. ibid. 24, 4216.
3. ibid. 24, 1842.
4. ibid. 24, 4214.

Alkohol, l-Arabit, darstellen. Die Säure und der Pentit der Form IV ist noch nicht erhalten worden, muss aber aus der durch Umlagerung der Xylose erhaltenen Lyxose[1] oder aus der d-Arabinose[2] entstehen.

Aus den oben beschriebenen Versuchen lässt sich nach der Theorie die Konfiguration der einzelnen Pentosen leicht ableiten. Wir besitzen also in den Pentosen eine sichere Grundlage, auf der wir weiter bauen können, um die Konfiguration der höheren Zucker zu bestimmen. Denn, gelingt es, durch Aufbau oder Abbau eine Hexose in eine durch die obigen Versuche charakterisierte Pentose überzuführen, so kommen von den 16 möglichen Konfigurationen für die betreffende Hexose nur noch 2 in Frage, aus denen sich wiederum eine bestimmte Auswahl treffen lässt, wenn man die aus den Hexosen entstehenden Dicarbonsäuren in Betracht zieht.[3]

So hat der Aufbau den Zusammenhang der l-Arabinose mit der l-Glucose und l-Mannose,[4] der Xylose mit der Idose[5] und Gulose[6] erwiesen. Das Abbauverfahren ist ausser zur Ueberführung der d-Glucose in d-Arabinose,[7] dem optischen Antipoden der

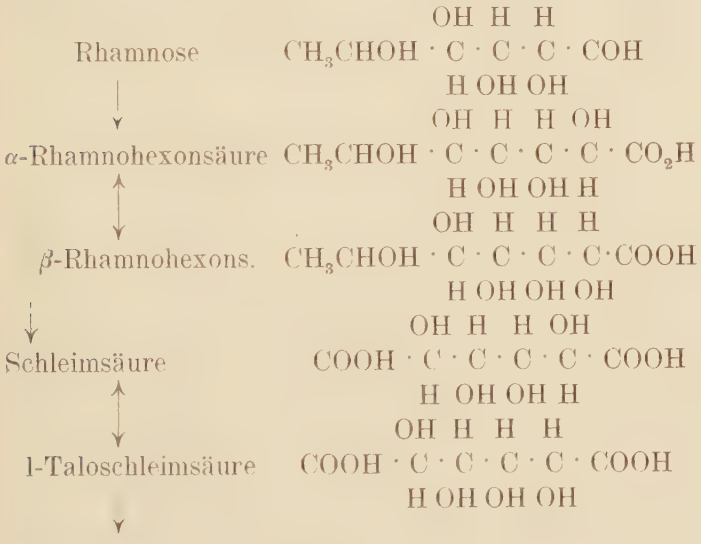
---

1. Ber. d. d. chem. Ges. 26, 730.
2. ibid. 29, 581.
3. ibid. 27, 3211.
4. ibid. 24, 1836.
5. ibid. 28, 1975.
6. ibid. 23, 2628; 24, 528.
7. ibid. 26, 730.

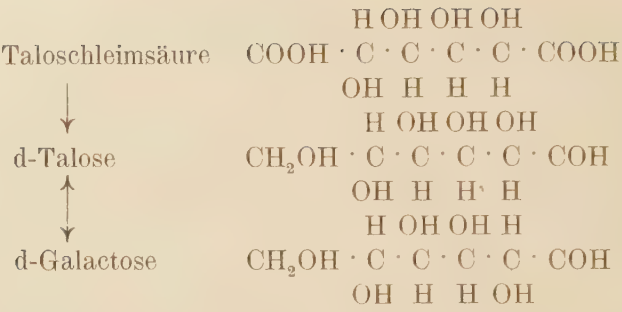
natürlichen Arabinose, neuerdings[1] auch beim Konfigurationsnachweis der d-Weinsäure zum Abbau der Rhamnose benutzt worden.

Mir schien es daher von Interesse, dieses Verfahren auf die Galactose anzuwenden, da die bei dem Abbau entstehende Pentose einen neuen Beweis für ihre Konstitution liefern musste.

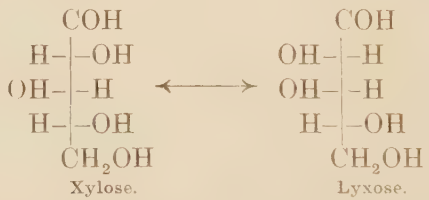
Die Konfiguration der Galactose ist von E. Fischer und R. S. Morell[2] aus der Rhamnose abgeleitet worden. Das folgende Schema, das der genannten Arbeit entlehnt ist, giebt die Untersuchung in kurzen Zügen wieder: Die Rhamnose liefert bei der Oxydation l-Trioxyglutarsäure (s. oben S. 9 Formel III) folglich:



1. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1377.
2. ibid. 27, 382.



Die Galactose müsste also beim Abbau eine Pentose von der Formel: COH / OH–|–H / OH–|–H / H–|–OH liefern. Diese Pentose müsste aber der CH_2OH Konfiguration nach der durch Umlagerung aus der Xylose erhaltenen Lyxose entsprechen.



Zür diesen Zucker, den E. Fischer und O. Bromberg dargestellt haben,[1] ist das Lacton und Phenylhydrazid der entsprechenden Monocarbonsäure, der Lyxonsäure, charakteristisch. Die diesbezügliche Analogie der erhaltenen Produkte musste also den Beweis liefern.

Der Versuch hat diesen Schluss bestätigt und so wiederum einen neuen Beweis für die Sicherheit der

1. Ber. d. d. chem. Ges. 29,581.

stereochemischen Spekulation in der Zuckergruppe geliefert.

Die Lyxose konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Ihr Osazon ist, wie dies die Theorie voraussehen lässt, identisch mit dem Xylosazon, die Charakterisierung musste sich daher auf die Oxydation beschränken.

Der Zucker ist ausgezeichnet durch grosse Empfindlichkeit gegen Säuren und Alkalien und seine Gewinnung gelang erst, nachdem das für den Abbau des Traubenzuckers beschriebene Verfahren dementsprechend abgeändert worden war. In der nunmehr ausgearbeiteten Form ist das Abbauverfahren auch auf empfindliche Zucker gut anwendbar.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Galactosoxims.

Das Galactosoxim ist zuerst von Rischbieth[1] beschrieben worden. Da die nach seinen Angaben erfolgte Darstellung nicht die erwünschte Ausbeute lieferte, wurde das Oxim nach der von Wohl bei der Darstellung von Glucosoxim befolgten Methode mittels alkoholischer Hydroxylaminlösung gewonnen: 35,5 g Hydroxylaminchlorhydrat werden in 17,5 ccm Wasser heiss gelöst; hierzu lässt man eine ebenfalls noch heisse Lösung von 11,5 g Natrium in 200 cc käufl. absoluten Alkohols anfangs langsam, dann rascher hinzufliessen. Nach dem Erkalten saugt man das ausgefallene Chlornatrium ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach, bis das Filtrat ungefähr 300 ccm füllt. Von dieser Lösung, deren Gehalt an Hydroxylamin jodometrisch bestimmt wurde, wurde die auf den Zucker berechnete Menge nebst kleinem Ueberschuss zu einer Lösung von 50 g Galactose in 35 cc Wasser gegeben und das Gemisch 2 Stunden lang im Wasserbade auf 70° erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich das Oxim als weisses

1. Ber. d. d. chem. Ges. 20,2674.

krystallinisches Pulver ab, das auf der Pumpe abgesaugt und erst mit absolutem Alkohol, dann mit Aether ausgewaschen wurde. Die Ausbeute erreichte 85—90 % der Theorie. Das Oxim war fast rein (Sm. P. 173—174°, Rischbieth 176°) und wurde direkt zu dem folgenden Präparate benutzt.

Pentacetylgalactonsäurenitril.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach dem von Wohl beschriebenen Darstellungsverfahren des Pentacetylgluconsäurenitrils: 20 g[1] trockner Galactosoxim wurde mit 20 g ebenfalls trocknem, fein gepulvertem und frisch geschmolzenem Natriumacetat gemischt und dieses Gemisch mit 100 g Essigsäureanhydrid in einem 2-Literkolben am Rückflusskühler gelinde erhitzt. Nach dem Eintritt der Reaktion, die sich durch heftiges Aufschäumen und Dunkelfärbung des Gemisches zu erkennen giebt, wird der Brenner entfernt und das Reaktionsprodukt sofort in eine kalte Lösung der auf Essigsäure berechneten Menge Natriumbicarbonat gegossen. Das anfangs schmierige Produkt setzt sich nach einiger Zeit als feste schwarze Masse am Boden nieder. Diese wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird der Körper, der neben dem Pentacetylgalacton-

1. Auch beim Verarbeiten grösserer Mengen wurde stets nicht mehr als 40 g eines gleichen Gemenges von Oxim und Natriumacetat mit einem Male angewandt, da sonst die Ausbeute viel schlechter wird.

säurenitril Zersetzungsprodukte und niedere Acetylprodukte enthält, mehrere Mal mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb eine immer noch etwas schmierige, jedoch schon ziemlich hellgefärbte Krystallmasse zurück, die zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die Verbindung schied sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen, gelbbraunen Krystallen ab. Zur Weiterverarbeitung sind dieselben genügend rein. Die Ausbeute betrug ungefähr 40 % der Theorie. Zur Analyse wurde die Verbindung unter Zusatz von Tierkohle aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das so gereinigte Produkt besitzt weisse Farbe und schmilzt, im Kapillarrohr erhitzt, bei 135° (uncorr.).

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,1585 g Substanz lieferten 0,2865 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.

II. 0,4263 g gaben bei 17° und 760 mm Druck 13,8 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}H_{21}O_{10}N$	I.	II.
H : 5,43 %	5,74 %	
C : 49,61 -	49,30 -	
N : 3,62 -		3,75 %
O : 41,34 -		
100,00 %		

Das Pentacetylgalactonsäurenitril ist in Wasser sehr schwer, in heissem Alkohol sehr leicht, schwerer in kaltem Alkohol löslich. Ebenso leicht wird es von Benzol, Aether und Chloroform aufgenommen, in Petrolaether und Ligroin ist es unlöslich.

Mit Kalilauge erhitzt, giebt die Verbindung mit Eisenoxyduloxydlösung starke Blausäurereaktion, wodurch sie als Oxynitril charakterisiert wird.

Blausäureabspaltung.

Als den geeignetsten Weg zur Abspaltung der Blausäure hat Wohl die Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung angegeben. Um diesen Prozess quantitativ zu verfolgen, wurden 0,5076 g Pentacetylgalactonsäurenitril in 10 ccm gew. Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,25 g Silbernitrat in überschüssigem conc. Ammoniak versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung mit verdünnter Salpetersäure schwach angesäuert, das ausgeschiedene Cyansilber abfiltriert, getrocknet und durch Glühen in metallisches Silber übergeführt.

Die Analyse ergab 0,134 g Ag
berechnet 0,141 g „

die Reaktion war also nahezu quantitativ verlaufen. Die Abspaltung der Blausäure wurde ebenfalls nach Wohl mit der Abspaltung der Acetylgruppen verbunden. Da zu erwarten war, dass das hierbei entstehende Acetamid sich ebenso, wie in den bisher beobachteten Fällen, mit der zugleich entstehenden Pentose

vereinigen würde, wurde die Darstellung der Acetamidverbindung nach der Vorschrift von Wohl in Angriff genommen.

Acetamidverbindung der Pentose.

10 g Pentacetylgalactonsäurenitril, in 30 ccm Alkohol heiss gelöst, wurden zu einer Lösung von aus 5 g Silbernitrat erhaltenem Silberoxyd in 50 ccm 30 prozentigem Ammoniak gegossen und das Gemisch 2 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die so erhaltene Reaktionsmasse wurde im siedenden Wasserbade erhitzt und zugleich ein lebhafter Luftstrom hindurch gesaugt, bis der Geruch nach Ammoniak völlig verschwunden war. Die koncentrierte Lösung wird dann mit Wasser verdünnt und das abgeschiedene Cyansilber und essigsaure Silber abgesaugt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die gelösten Silbersalze zu entfernen, mit Tierkohle aufgekocht und nach dem Filtrieren in vacuo eingedampft. Es hinterblieb ein dicker Krystallbrei, der neben Acetamid die gewünschte Verbindung enthielt. Dieser wurde mit heissem Alkohol aufgenommen, aus dem die neue Verbindung beim Erkalten auskrystallisierte. Es wurden so 2,5 g der Pentosacetamidverbindung erhalten, was einer Ausbeute von ungefähr 40 % der Theorie entspricht. Um die Ausbeute zu verbessern, wurden verschiedene Versuche angestellt:

1. Der erste bezweckte eine Behandlung des Nitrils nach der oben beschriebenen Methode, nur mit

der Abänderung, dass das Gemisch in einer Druckflasche im Wasserbade 2 Stunden auf 70° erhitzt wurde. 10 g Nitril ergaben, auf diese Weise behandelt, nur 1,5 g der neuen Verbindung.

2. Ein zweiter Versuch sollte erweisen, ob vielleicht ein Zusatz von Acetamid der Bildung der neuen Verbindung förderlich wäre: 10 g Nitril, wie oben behandelt, wurden unter Zusatz von 3 g Acetamid 2 Tage stehen gelassen. Die Ausbeute belief sich auf 2 g Acetamidverbindung.

Bei beiden Versuchen war also die Ausbeute geringer geblieben, es wurde daher nach der zuerst beschriebenen Methode gearbeitet; jedoch durfte man auch hier nicht mehr als 30 g Nitril anwenden, ohne einen bedeutenden Verlust in der Ausbeute zu erleiden.

Die Pentosacetamidverbindung scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als schmutzig graue Masse ab, die schon durch den Geruch den Gehalt an Acetamid verrät. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde sie rein erhalten. Die so gereinigte Substanz schmilzt, im Kapillarrohr erhitzt, unter lebhafter Zersetzung bei 222—226° (uncorr.).

Die Pentosacetamidverbindung schmeckt deutlich süss, ist leicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Chloroform und Ligroin. Aus einer verdünnten alkoholischen Lösung krystallisiert sie nach mehrtägigem Stehen in

schönen, zuweilen etwas verfilzten, kugelförmig vereinigten Nadeln aus.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

I. 0,2096 g lieferten bei 15,5° und 760 mm Druck 20,8 ccm Stickstoff.

II. 0,1692 g ergaben 0,2671 g CO_2 und 0,1163 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_{18}O_6N_2$	Gefunden: I.	II.
C : 43,27 %		43,06
H : 7,20 -		7,63
N : 11,20 -	11,42	
O : 38,33 -		
100,00 %		

Die Pentoseacetamidverbindung reduziert Fehlingsche Lösung nicht, zeigt jedoch nach dem Spalten durch verdünnte Mineralsäuren grosses Reduktionsvermögen. Hieraus geht hervor, dass die Aldehydgruppe des Zuckers durch Acetamid gebunden ist.

Darstellung der Pentose.

Um durch Spaltung der Pentoseacetamidverbindung zur reinen Pentose zu gelangen, wurde zuerst nach dem von Wohl für die d-Arabinose angegebenen Verfahren gearbeitet:

5 g Acetamidverbindung wurden mit 25 ccm verdünnter (6fach normaler) Schwefelsäure 15 Minuten im siedenden Wasserbade erhitzt. Um die Essigsäure zu entfernen, wurde die Lösung nach dem Erkalten 15—20 Mal mit je 50 ccm Aether ausgeschüttelt. Die Flüssig-

keit wird dann verdünnt und allmählich unter Umrühren mit etwa $^2/_3$ der auf Schwefelsäure berechneten Menge Barythydrat in heissgesättigter Lösung versetzt. Nach dem Erkalten wird der Rest des Barythydrates nebst geringem Ueberschuss in kalter Lösung zugegeben und der Ueberschuss sofort durch Kohlensäure ausgefällt.

Um das in Lösung befindliche Ammoniumcarbonat zu entfernen, wurde die Lösung nach dem Abfiltrieren des Niederschlages in einer Porzellanschaale bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erhitzt. Nach dem Eindampfen in vacuo erhielt ich einen dunkelgefärbten Syrup der nur sehr wenig süss schmeckte und schon durch den Geruch grosse Verunreinigung verriet. Wie schon die Dunkelfärbung und die Entwicklung eines starken Furfurolgeruches beim Erhitzen gezeigt hatten, hatte der Zucker die Säure in der angewandten Koncentration nicht vertragen.

Bei weiteren Versuchen zur Reindarstellung der Pentose musste daher vor allen Dingen auf die Anwendung möglichst verdünnter Säure Rücksicht genommen werden. In diesem Falle musste jedoch in mehreren Versuchsreihen festgestellt werden, welche Säurekoncentration und Erhitzensdauer zur vollständigen Spaltung der Acetamidverbindung erforderlich sind. Andererseits war zur Reindarstellung der Pentose eine völlige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsaures Ammonium unerlässlich, es mussten daher auch nach dieser Richtung hin Versuche angestellt werden.

Das Maximum der Spaltung wurde durch Ermittlung des grössten Reduktionsvermögens gegenüber Fehlingscher Lösung festgestellt. Die diesbezüglichen Versuche zeigten, dass, gleich ob die Acetamidverbindung mit Halb-, Viertel- oder Achtel-Normalschwefelsäure behandelt wurde, stets nach etwa einstündigem Erhitzen eine völlige Spaltung erzielt worden war. Um die völlige Umwandlung des abgespaltenen Acetamids in essigsaures Ammonium zu prüfen, wurde die Methode von Ostwald benutzt, die darauf beruht, dass essigsaures Ammonium, nicht aber Acetamid mit alkalischer Bromlösung freien Stickstoff liefert. Zu diesem Zwecke wurden je 2,5 g Acetamidverbindung mit Säuren verschiedener Koncentration am Rückflusskühler erhitzt und diesen Lösungen nach bestimmten Zeiträumen Proben entnommen, die dann im Lungeschen Nitrometer mit alkalischer Bromlösung behandelt wurden. Die Versuche ergaben folgende in untenstehender Tabelle wiedergegebenen Resultate. Die Zahlen beziehen sich auf 1 Mal umkrystallisierte, noch nicht ganz reine Verbindung.

Versuchsreihe.	Angewandte Probe.	2,5 g Substanz in cc Norm H_2SO_4	2,5 g Substanz in cc H_2O	Gefunden cc N nach 1/2	Gefunden cc N 1	Gefunden cc N 1 1/2	Gefunden cc N 2 Std.	berechnet cc N.
I	5 ccm	50	50	8	10,8	12*)	12*)	11,0
II	5 „	50	150	3,6	5,0	5,7*)	5,7*)	5,0
III	5 „	75	175	3,3	4,0	4,2	4,5*)	4,4

* Der Ueberschuss erklärt sich dadurch, dass die Substanz noch etwas freies Acetamid enthielt.

Auf diese Versuche gründet sich folgendes Verfahren zur Reindarstellung der Pentose: 10 g Acetamidverbindung werden mit 200 g Normalschwefelsäure und 600 g Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Zu der erkalteten Lösung wurde soviel Barythydrat, zuerst in warmer, dann in kalter Lösung hinzugefügt, dass die Lösung neutral reagierte und frei von Baryt blieb: die filtrierte Lösung enthält dann ausser dem Zucker Ammoniumsulfat und unzersetztes Acetamid. Dieselbe wird in vacuo eingedampft. Zu der auf 20 ccm koncentrierten Flüssigkeit werden dann 30 ccm verdünnte (6 fach normale) Schwefelsäure gegeben und zur Entfernung der Essigsäure 15 bis 20 Mal mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Lösung durch Einstellen in kaltes Wasser zweckmässig kalt gehalten wird. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und allmählich unter Umrühren ungefähr drei Viertel der berechneten Menge Barythydrat in warmer Lösung, ein Viertel mit kleinem Ueberschuss in kaltgesättigter Lösung zugesetzt, und wiederum der Ueberschuss sofort durch Kohlensäure entfernt. Der Niederschlag wird abfiltriert, die Lösung in einer Porzellanschaale unter starkem Umrühren (im Notfalle mit etwas Tierkohle) erhitzt und schliesslich in vacuo zum Syrup eingedampft. Es hinterblieb ein nur wenig gefärbter Syrup, der sehr süss schmeckte, einen sehr geringen Aschenrückstand zeigte, jedoch auch nach monatelangem Stehen nicht krystallisierte.

Der Syrup zeigte die charakteristischen Zuckerreaktionen: er färbte sich mit Alkalien gelb und reduzierte Fehlingsche Lösung.

Die Ebene des polarisierten Lichts drehte er nach links. Eine Lösung, die 10,67 % Syrup enthielt und das spez. Gewicht 1,035 hatte, drehte bei 20° im Eindecimeterrohr die Polarisationsebene 1,08° nach links. Hieraus berechnet sich die spez. Drehung des Syrups:

$$[\alpha]_D^{20} = -9{,}77.$$

Eine Lösung vom spez. Gewicht 1,035 enthält, wenn man die Tabelle für Glucose zu Grunde legt,[1] die Reinheit des Syrups vorausgesetzt 9,2 % Trockensubstanz; für die Pentose würde sich daher unter diesen Annahmen die spez. Drehung:

$$[\alpha]_D^{20} = -11{,}3$$

ergeben.

Ueberführung des Zuckers in Furfurol.

Um den Zucker als Pentose zu charakterisieren, wurde versucht, denselben in Furfurol überzuführen. Zu diesem Zweck wurde nach Tollens[2] 1 g der Acetamidverbindung mit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,06 oder 12 % Salzsäure gemischt und bei 145—150° unter Ersatz der destillierenden Flüssigkeit aus einem Oelbade destilliert. Das Destillat wurde mit saurem kohlensaurem Natron neutralisiert und mit Essigsäure schwach angesäuert. Es zeigte starken Geruch nach Furfurol und gab die für diesen Körper

1. Dies ist mit grosser Annäherung zulässig, da die spez. Gewichte der verschiedenen Zucker in Lösungen von gleichem Prozentgehalt sehr angenähert gleich sind.

2. Ber. d. d. ch. Ges. 24, 3577.

charakteristischen Reaktionen. Mit Anilinacetat versetzt, färbte sich die Lösung rot. Auf Zusatz einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin, fiel ein starker Niederschlag von Phenylfurfurazid aus.

Pentosazon.

Zur Darstellung des Pentosazons wurde die Pentoseacetamidverbindung mit 8 ccm Normalsalzsäure und 6 ccm Wasser eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung wird nach E. Fischers Vorschrift mit 1,2 g Phenylhydrazin, die in 1,2 g 50 % Essigsäure gelöst sind, eine halbe Stunde im Wasserbade auf 70° erhitzt. Das Pentosazon scheidet sich schon während des Erhitzens als Oel ab, das nach dem Erkalten erstarrt, wobei der übrige Teil als Flocken ausfällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt es konstant bei 159—160°. Das Pentosazon ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton löslich.

Das Osazon zeigt hiernach sowohl im Schmelzpunkt, wie in den Löslichkeitsverhältnissen völlige Analogie mit dem Xylosazon.

Analyse: 0,1405 g ergaben bei 760 mm Druck und 24,5° 21,1 cc = 0,0236 g Stickstoff.

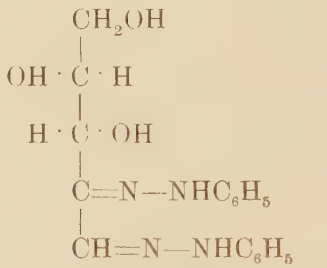
Berechnet für: $C_{17}H_{20}O_3N_4$	Gefunden:
N : 17,1 %	16,8 %

Die Identität des Osazons mit dem Xylosazon zeigt, dass die beim Abbau der Galactose entstehende Pentose sich von der Xylose nur durch die räumliche An-

ordnung von Hydroxyl und Wasserstoff an dem in nachstehender Formel mit * bezeichneten Kohlenstoffatom unterscheiden kann:

$$CH_2OH\ CHOH\ CHOH\ \overset{*}{C}HOH\ COH.$$

Denn, da durch die Osazonbildung das bezeichnete Kohlenstoffatom symmetrisch wird, müssen beide Zucker das gleiche Osazon liefern:



Der erhaltene Zucker musste also, wenn nicht das optisch Isomere der Xylose vorlag, was von vornherein höchst unwahrscheinlich war und mit der an dem Syrup beobachteten Drehung auch nicht in Einklang gestanden hätte, die von Fischer und Bromberg durch Umlagerung der Xylose dargestellte Lyxose sein.

Darüber musste die Oxydation endgiltig entscheiden.

Oxydation der Pentose.

Zur Oxydation wurde anfangs die Acetamidverbindung benutzt, die nach ihrer Spaltung mit Normalsalzsäure direkt mit Brom oxydiert wurde. Die anwesende Essigsäure sowohl, wie die Ammoniumsalze und das noch vorhandene freie Acetamid schienen jedoch der Reaktion hinderlich zu sein. Schon nach

dem Hinzufügen des Broms zur hydrolysierten Lösung schied sich ein schmutzigbrauner Körper ab, der nicht weiter untersucht wurde, der aber, wie überhaupt das Entstehen verschiedener Nebenprodukte eine völlige Reinigung des Oxydationsproduktes unmöglich machte.

Dies gelang erst bei der Oxydation des reinen Syrups: 3 g des auf die oben beschriebene Weise dargestellten Syrups wurden nach der für die Xylonsäure angegebenen Vorschrift von Allen und Tollens[1] in 15 cc Wasser gelöst und mit 6 g Brom bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, bis alles Brom in Lösung gegangen war. Die Lösung blieb 3 Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Hierauf wurde das überschüssige Brom durch rasches Erhitzen in einer Porzellanschaale unter Umrühren verjagt und der gebildete Bromwasserstoff durch Silbercarbonat entfernt. Das in Lösung gegangene Silber wurde durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und das Filtrat nach dem Abfiltrieren des Schwefelsilbers in vacuo eingedampft. Aus dieser koncentrierten Lösung wurde die Pentonsäure mit zweifach basisch essigsaurem Blei als basisches Bleisalz gefällt, das im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Das Bleisalz wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gut ausgewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleis wird das Filtrat zuerst in vacuo, dann in einer Platinschaale auf dem Wasserbade zum

1. Annal. d. Ch. 260, 306.

Syrup eingedampft, der schon nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Derselbe wurde nach der von Fischer und Bromberg für das Lyxonsäurelacton angewandten Methode mit der 20fachen Menge Essigäther bis zur Erschöpfung extrahiert und der Essigäther auf ein Viertel seines Volumens koncentriert. Beim Erkalten schied sich das

Lyxonsäurelacton

in schönen weissen Prismen ab. Dieselben waren leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Der Körper zeigte den Schmelzpunkt 112° (Fischer und Bromberg haben für Lyxonsäurelacton 113—114° angegeben). Den vollen Beweis für die Identität gab die Drehung des Lactons.

Die frischbereitete wässrige Lösung, die 10,15 % des Lactons enthielt und das spez. Gewicht 1,039 hatte, drehte bei 17° im Eindecimeterrohr 8,71 nach rechts. Daraus berechnet sich die spezif. Drehung

$$[\alpha]_D = +82{,}6,$$

was mit der von Fischer und Bromberg beobachteten Zahl + 82,4 innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmt.

Phenylhydrazid der Lyxonsäure.

Dasselbe wurde ebenfalls nach Vorschrift obengenannter Forscher durch Erwärmen des Lactons mit der gleichen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade dargestellt. Das Phenylhydrazid scheidet sich schon auf dem Wasserbade ab. Zur völligen Reinigung

wurde es 2 Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es zeigt, so gereinigt, den konstanten Schmelzpunkt 162—163°, der mit dem von Fischer und Bromberg beobachteten völlig übereinstimmt, ebenso entspricht es in den Lösungsverhältnissen völlig den früheren Beobachtungen. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Phenylhydrazid mit Krystallwasser.[1] Zu einer genauen Krystallwasserbestimmung reichte das Material nicht aus.

Vorliegende Arbeit wurde Anfang 1896 im ersten chem. Institut der Universität Berlin begonnen und Ende des Wintersemesters 1896/97 ebendaselbst zu Ende geführt.

---

1. Bertrand: Bull. soc. chim. 1896, 592; Fischer und Bromberg: Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2068.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Emil Fischer für das lebhafte Interesse, welches er dem Fortgange dieser Untersuchungen entgegenbrachte, sowie für die jederzeit freundliche Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Gleichzeitig ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Wohl für die unausgesetzte Aufmerksamkeit und die wertvollen Ratschläge, durch welche er die Arbeit unterstützte und förderte, meines herzlichsten Dankes zu versichern.

Thesen.

I.

Der Berthelotsche Satz von der grössten Wärmeentwicklung besitzt keine allgemeine Gültigkeit.

II.

Die stereochemische Theorie ist als der grösste Fortschritt der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiete der theoretischen Chemie zu bezeichnen.

III.

Die Einführung einer Unfallversicherung für Studenten ist wünschenswert.

Vita.

Natus sum ego, Ernestus List, Brandenburgensis, a. d. VIII Kalend. Jun. anno MDCCCLXXIV patre Julio, matre Lowisia e gente Tannenbaum, quos duos praematura morte mihi ereptos valde lugeo. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litteris imbutus in schola illa Brandenburgii, cui est nomen Saldria, per decem annos gymnasium Guilelmium Berolinense Küblero directore frequentavi, unde testimonio maturitatis accepto anno MDCCCXCIII discessi. Deinde per octo semestria civibus academicis Almae matris Berolinensis adscriptus incubui in studia cum rerum naturalium tum chemicarum, mineralogicarum, physicarum et philosophicarum.

Docuerunt me viri doctissimi, praeclarissimi, illustrissimi: Dilthey, E. Fischer, Gabriel, v. Gizycki (†), van't Hoff, C. Klein, v. Knorre, Kundt (†), Liebermann, Mendel, Pinner, Pringsheim, Reissert, Riedler, Rüdorff, Warburg, Witt, Wohl.

Quibus omnibus praeceptoribus optime de me meritis, praecipue viro clarissimo Fischer, qui in experimentis chemicis summa liberalitate me adiuvabat, gratiam habeo quam maximam semperque habebo.